Über die Cinchomeronsäure.

Von Zd. **H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

Die Untersuchung[1] der Pyridintricarbonsäure, wie ich sie vor einiger Zeit durch Oxydation der Cinchoninsäure erhielt, zeigte unter Anderem, dass jene bei höherer Temperatur unter Kohlensäureabspaltung in ein Gemisch von Carbonsäuren übergeht, aus dem eine, und zwar die drittbekannte Monocarbonsäure des Pyridins, die γSäure[2] isolirt und in ihren wichtigsten Eigenschaften characterisirt werden konnte, welches aber auch eine Dicarbonsäure zu enthalten schien.

Letztere Verbindung ist der Gegenstand folgender Mittheilungen.

Das Ausgangsmateriale, die Tricarbonsäure, wurde in gleicher Weise beschafft, wie ich es früher beschrieben habe[3]; ich bin in der Lage, die dort mitgetheilten Thatsachen bestätigen zu können. Es sei nur noch zugefügt, dass bei Anwendung des Verhältnisses, Cinchoninsäure zu Kaliumpermanganat = 1 : 4·5, das Filtrat vom Kupferniederschlag, der frei von Cinchoninsäure ist, ziemlich beträchtliche Mengen letzterer Säure enthält, welcher Umstand zur Erklärung beiträgt, warum die Ausbeute von der theoretisch möglichen abweicht.

Die Verarbeitung der Tricarbonsäure wurde in anderer Weise vorgenommen wie früher.

---

[1] Wien. Akad. Ber. Juliheft 1879.

[2] Dieselbe Säure ist später von Weidel und Herzig als Isonicotinsäure, von Hoogewerff und van Dorp als Pyrocinchomeronsäure dargestellt und beschrieben worden.

[3] Ebendaselbst.

Gelegentlich der Elementaranalysen jener habe ich beobachtet, dass beim Trocknen über 105° ein weiterer und sehr erheblicher Gewichtsverlust eintritt, ohne dass jedoch, wie Stickstoffbestimmungen solch überhitzter Substanz zeigten, Stickstoff austritt. Die naheliegende Folgerung, dass lediglich Kohlensäure abgespalten und intermediär eine Dicarbonsäure gebildet wird, die erst bei fortgesetztem Erhitzen die Monocarbonsäure liefert, haben die angestellten Versuche bestätigt.

Zur Darstellung der Dicarbonsäure wird lufttrockene Tricarbonsäure in Quantitäten von etwa 5 Grm. in flachen Schalen auf 120—125° erhitzt, bis der Gewichtsverlust nahe jenem ist, den Austritt von Krystallwasser und 1 Mol. CO_2 bedingt, wozu 2 bis 3 Stunden genügen. Durchwegs beträgt er etwas zu viel; gefunden wurde er zwischen 30·2 bis 35·0, meist um 32, berechnet 29·8%. Stets tritt Sinterung und schwache Bräunung auf, letztere ist bei unreiner Säure stärker, sowie auch der Gewichtsverlust. Ein eben nur sichbarer Theil sublimirt auf die Schalenwände, Pyridingeruch ist eben nur bemerkbar, so dass die Reaction quantitativ glatt verlauft.

Der Schaleninhalt wird fein zerrieben, dann kochend in sehr verdünnter Salzsänre gelöst, worauf nach dem Erkalten zu Krusten verwachsene Prismen anschiessen, die durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel gereinigt werden.[1] Die Mutterlaugen können im Wege einer weiter unten zu beschreibenden Verbindung, welche die Säure mit Salzsäure eingeht, oder durch Absättigen mit Ätzkalk auf reine Säure verarbeitet werden. Auch sehr unreine Kalksalzlösungen geben entsprechend concentrirt fast farblose Krystallisationen, die dann mit Salzsäure zersetzt werden.

In Wirklichkeit habe ich aus den Mutterlaugen zuerst die Hauptmasse der Salzsäureverbindung auskrystallisiren lassen, dann mit Ätzkalk abgesättigt und das Kalksalz in mehreren Fractionen gewonnen, ohne aber etwas anderes isoliren zu können als die Dicarbonsäure. Der stets höher gefundene Trockenverlust rührt

---

1 Man hüte sich eisenhältige Thierkohle zu verwenden. Eisen haftet der Säure hartnäckig an und konnte in einem derartigen Falle nur durch Absättigen mit Ätzkalk entfernt werden.

also nicht, wie ich annahm, von der gleichzeitigen Bildung der Monocarbonsäure her, sondern muss in einer tiefer gehenden Zersetzung seinen Grund haben. Die reine Säure ist vollständig farblos, doch nur mit einiger Mühe von einer gelblichen Verunreinigung zu befreien, am leichtesten durch Zersetzen der Salzsäureverbindung. Sie ist in reinem, auch kochendem Wasser schwer löslich, besonders in Form compacter Krystalle, die in Wasser gekocht, äusserst heftig stossen; noch schwerer löslich in Alkohol und Äther, leichter in angesäuertem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien.

Aus reinem Wasser schiesst sie in körnigen Krystallen, aus salzsäurehältigen in Prismen an, die oft mehrere Millimeter lang, selten aber gut ausgebildet sind. In sehr hübschen, rosettenförmig vereinigten, kurzen Nadeln erhält man sie aus salzsäurehältigem Alkohol, der in der Hitze ziemlich gut löst und sehr reine Säure liefert.

Beim Verdunsten der salzsauren Mutterlauge wandeln sich die nadelförmigen Säurekrystalle in kurze, dicke Prismen der Salzsäureverbindung um, und zwar sowohl in Wasser als in Alkohol. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 158 — 159°, bei welcher Temperatur lebhafte Gasentwicklung eintritt. Die Säure krystallisirt wasserfrei und wird in wässeriger Lösung durch Eisenvitriol nicht verändert. Diese Eigenschaften stimmen mit Ausnahme des höher gefundenen Schmelzpunktes mit jenen der Cinchomeronsäure von Weidel überein und die Identität beider Säuren wird durch die Eigenschaften ihrer Salze ausser Zweifel gestellt.

Die Analyse bei 105° getrockneter Substanz ergab:

I. 0·2264 Grm. lieferten 0·4152 Grm. CO_2 und 0·0637 Grm. H_2O
II. 0·2198 „ 0·4021 0·0652

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C..	50·01	49·90	50·29
H.	3·12	3·29	2·99

Neutrales Natronsalz. $C_7H_3Na_2O_4+2H_2O$. Wurde dargestellt durch genaue Neutralisation der im kochenden Wasser suspendirten Säure mit Ätznatron und krystallisirte beim Verdunsten über Schwefelsäure in gut ausgebildeten wasserhellen

Tafeln. Die Mutterlauge dieser dunstete an der Luft zu weissen Nadeln ein.

Sorgfältig zwischen Filtrirpapier abgetrocknete Krystalle ergaben bei der Analyse:

I. 0·3033 Grm. bei 110—120° getrocknet verlor 0·0429 Grm. H_2O.
II. 0·4220 Grm. lieferten 0·2507 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na..	18·50	18·62
H_2O.....	14·14	14·57

Saures Natronsalz, $C_7H_4NaNO_4$, erhalten durch Auflösen von genau gewogener Säure in dem aus der gleichen Menge dargestellten neutralen Salze, wird beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen körnigen Krystallen erhalten, die, zwischen Papier sorgfältig getrocknet, wasserfrei sind.

0·4365 Grm. lieferten 0·1593 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na.....	11·82%	12·16%

Die Zusammensetzung beider Natronsalze steht in Übereinstimmung mit den Angaben von H. Weidel und M. v. Schmidt.[1]

Auf Zusatz von Silberlösung zu der wässerigen verdünnten Auflösung der letzt beschriebenen Verbindung fallen körnige Krystalle des neutralen Silbersalzes heraus. Gut ausgebildete Prismen desselben Habitus werden erhalten, wenn eine Lösung der Säure in warmer verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat und dann tropfenweise mit Ammoniak versetzt wird, bis die entstehende Trübung beim Schütteln eben noch verschwindet. Auch dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

0·2837 Gr. der bei 95° getrockn. Verbindung gab 0·1604 Gr. Ag

	Gefunden	Berechnet
Ag....	56·53	56·69

Neutrales Calciumsalz. $C_7H_3CaNO_4+3H_2O$. Die mit Ammmoniak genau neutralisirte Lösung der Säure mit Chlorcal-

[1] Diese Akad. Ber. Juliheft 1879.

ciumlösung versetzt scheidet nach einiger Zeit wasserklare prismatische, ziemlich grosse Krystalle ab, die sehr häufig zusammengewachsen sind. Aus concentrirten und heissen Lösungen fallen kleine weisse Nädelchen heraus. Einmal fertig gebildet, ist das Salz in Wasser sehr schwer löslich, es dauert aber oft sehr lange, ehe es aus seinen Lösungen ausfällt. Die Anwesenheit von Chlorammonium und Chlorcalcium begünstigt auffallend die Löslichkeit; in beiden Fällen beschleunigt Alkoholzusatz die Krystallbildung.

Zur Analyse wurden gut ausgebildete Krystalle gewählt, die durch Pressen zwischen Filtrirpapier leicht von anhängender Mutterlauge befreit werden konnten.

I. 0·3290 Grm. lieferten 0·1675 Grm. $CaSO_4$.

II. 0·5009 Grm. lieferten bis 235° getrocknet 0·1089 Grm. H_2O, dann 0·1078 Grm. CaO.

III. 0·3686 Grm. lieferten bis 200° getrocknet 0·0803 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_3CaNO_4+3H_2O$
	I	II	III	
Ca	14.97	15·37	—	15·44
H_2O	—	21·74	21·79	20·85

Weidel und v. Schmidt fanden dieselbe Zusammensetzung während Hoogewerff und van Dorp[1] beim Kalksalz einer Säure, die zweifellos auch Cinchomeronsäure ist, einen Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Mol. beobachteten.

Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit die krystallographische Bestimmung des Kalksalzes vorzunehmen und mir hierüber mitzutheilen:

„Monoklinisch, $ac = 118° 50'$

Beobachtete Flächen 100, 010, 001.

Beobachtet
100.001 = 61°10
100.010 = 96°
001.010 = 90°."

[1] Berl. Ber. f. 1880, 62.

Die optischen Hauptschnitte sind auf Fläche 100 und 001, parallel der Kante dieser Fläche, was gegen die rhombische Aufstellung der Krystalle spricht.

Das Kupfersalz betreffend habe ich dieselben Beobachtungen, wie sie Hoogewerff und van Dorp mittheilen. Die von Ihnen hevorgehobene Differenz zwischen Ihren und Weidel's Angaben, dürfte sich dadurch erklären, dass, wie ich beobachtet habe, das in der Hitze ausgefallene Salz, beim Erkalten nicht mehr verschwindet, wenn überschüssiges Kupferacetat zugesetzt und längere Zeit erwärmt wird.

Die Salzsäureverbindung, $C_7H_5NO_4 + HCl$, krystallisirt aus der in gelinder Wärme bewirkten Auflösung der Carbonsäure in concentrirter Salzsäure und entsteht, wie schon erwähnt, auch durch Einwirkung von Salzsäure auf feste Substanz. In concentrirter Salzsäure ist sie sehr schwer löslich, so dass sie mit derselben ohne Verlust gewaschen werden kann. Von viel Wasser wird sie zersetzt; mit wenig kochendem Wasser zusammengebracht, löst sie sich vollständig und krystallisirt dann unverändert aus, die stark verdünnte wässerige Lösung liefert bei einigem Stehen die freie Carbonsäure.

Sie krystallisirt sehr gut und stellt kurze, dicke Prismen dar, die gleichfalls von Herrn Prof. v. Lang gemessen wurden, der mir folgende Daten freundlichst zur Verfügung stellte:

„monoklinisch $a : b = 0 \cdot 9584 : 1$

$ac = 99° 45'$

Beobachtete Flächen 001, 110, 590.

	Beobachtet	Berechnet
$110.1\bar{1}0$ =	86°44	—
110.590 =	16° 8	16·10
110.001 =	82·56	—

Rasch getrocknete Krystalle, die hiebei matt weiss wurden, lieferten mit Silbernitrat unter Zusatz von Salpetersäure zersetzt 0·2821 Grm. ClAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4 + HCl$
HCl	.17·87%	17·93%

Die Salzsäureverbindung kann zur Reinigung der Säure vortheilhaft verwendet werden.

Platinsalz. Nach Weidel[1] vermag die Cinchomeronsäure kein Platinverbindung zu liefern. Ich habe das Gegentheil beobachtet. Wird die Salzsäureverbindung in Wasser, eventuell unter Zusatz von möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, setzt sie beim Stehen über Schwefelsäure gelbe blätterige Krystalle an, die in Wasser ziemlich schwer, leicht aber in verdünnter Salzsäure löslich sind. Letztere Eigenschaft erklärt vielleicht Weidel's entgegenstehende Angabe. Die gut abgepressten Krystalle sind der Analyse nach wasserfrei.

0·4117 Grm. lieferten 0·1081 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_5NO_4)_2H_2PtCl_6$
Pt	26·25	26·51

Bemerkenswerth ist, dass das Salz bei etwa achttägigem Stehen über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust erfährt, der sehr nahe dem von 2 Mol. ClH entspricht.

Gefunden	Berechnet
9·10%	9·77%

Es steht dies wohl damit im Zusammenhange, dass die Salzsäureverbindung selbst sehr lose ist und gleichfalls auch im festen Zustande leicht Salzsäure verliert.

Aus salzsaurer Lösung krystallisirt das Platinsalz schwierig und in dünnen gelben Prismen.

Hier anknüpfend sei erwähnt, dass auch die Pyridintricarbonsäure ein Platindoppelsalz zu liefern scheint, zum wenigsten trocknete deren mit Platinchlorid versetzte Lösung zu langen gelben Nadeln ein, deren Aussehen verschieden von dem des Platinchlorids war, die indess an die Luft gebracht rasch zerflossen und auch in Alkohol sehr leicht löslich waren, so dass deren weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Der Nachweis, dass die Cinchomeronsäure unter Kohlensäureabspaltung aus der Pyridintricarbonsäure entstehe, schliesst

[1] Diese Akad. Ber. f. 1874, Aprilheft.

sich an das Ergebniss meiner eingangs erwähnten Untersuchung über den Zusammenhang der letzteren mit der Cinchoninsäure[1].

Das erste Oxydationsproduct des Cinchonins ist die Cinchoninsäure, die, wie ich nachwies, Chinolinmonocarbonsäure ist, dieselbe kann weiters zu Pyridintricarbonsäure oxydirt werden, aus welcher dann unter Kohlensäureabspaltung die Cinchomeronsäure entsteht. Die Chinolsäure Weidel's[2] ist ein durch gleichzeitige Oxydation und Nitrirung, unter Kohlensäureabspaltung entstehender Abkömmling der Cinchoninsäure, und somit wäre der Zusammenhang der von Weidel aus dem Cinchonin gewonnenen Säuren klargestellt.

Nach Weidel und Schmitt liefert die Chinolsäure mit Salpetersäure oxydirt eine allerdings nur geringe Menge von Cinchomeronsäure, was dafür spricht, dass jene die substituirenden Gruppen in Benzolkerne enthält. Dies wird schon darum wahrscheinlich, da ja das Pyridin äusserst schwierig Substitutionsproducte liefert, welche Eigenthümlichkeit es in das Chinolin mit übernimmt. Eine ähnliche Constitution dürfte dann auch der Oxycinchoninsäure von Königs[3] zukommen.

Schliesslich sei mir eine Bemerkung über die Nomenclatur der Pyridincarbonsäuren gestattet.

Der Name Oxycinchomeronsäure für die Tricarbonsäure des Pyridins, wie sie aus den Chinabasen gewonnen wird, ist wohl weiter nicht anwendbar, seitdem ich den Nachweis geliefert habe, dass sie zur Cinchomeronsäure, deren Natur als Pyridindicarbonsäure zuerst von mir erkannt wurde, in einem ganz anderen Verhältnisse steht, als es Weidel damals auffasste.

Nachdem die zweite bisher bekannte Tricarboxyridinsäure ohnedies Berberonsäure[4] heisst, die sogenannte Oxycinchomeronsäure von Hoogewerff und van Dorp, sowie von mir, stets als

---

[1] Zu demselben Ergebniss gelangten auch S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Berl. Ber. 1880, 62, indess hatte ich schon vor Ihnen von der Identität meiner Dicarbonsäure mit der Cinchomeronsäure kurz Mittheilung gemacht, wovon die zwei genannten Chemiker bei Abfassung ihrer citirten Abhandlung allerdings noch nicht in Kenntniss sein konnten.

[2] Diese Akad. Ber. f. 1874, Aprilheft.

[3] Ber. Ber. f. 1879, 99.

[4] Diese Akad. Ber. 1878. Maiheft.

Tricarbopyridinsäure genannt wurde, dürfte es sich wohl empfehlen, den Körper künftighin schlechtweg als solche zu bezeichnen.

Die von mir als γSäure benannte dritte Monocarbonsäure des Pyridins ist später von H. Weidel und Herzig als Isonicotinsäure[1] beschrieben, von Hoogewerff und van Dorp[2] welch' letztere allerdings von meinem Resultate wahrscheinlich ohne Kenntniss waren, als Pyrocinchomeronsäure dargestellt werden.

Da nun ein und derselbe Körper drei Namen trägt, so glaube ich schon um einer Verwirrung vorzubeugen, zu dem Vorschlag berechtigt zu sein, dass für die Folge jener gebraucht werde, den der erste Entdecker wählte und der vor den übrigen den Vorzug hat, die Constitution unzweideutig auszudrücken, d.i. γ Pyridincarbonsäure.

---

[1] Monatsh. f. Chemie 1880, 1.

[2] Berl. Ber. 1880, 64.